



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0070992
(43) 공개일자 2010년06월28일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) HO1L 51/54 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0124172
(22) 출원일자 2009년12월14일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020080129685 2008년12월18일 대한민국(KR)
1020090071884 2009년08월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
동우 화인켄 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호
(72) 발명자
김상동
경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인
켄 평택연구소
김세훈
경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177번지 동우
화인켄 평택연구소
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서만규, 서경민

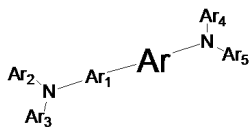
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체, 그 제조방법, 이를 포함하는 유기전기발광소자용 유기 박막재료 및 이를 이용한 유기 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 중심구조의 아릴화합물인 Ar에 서로 다른 2급 아민과 3급 아민을 순차적으로 도입하여서 된 것으로서 분자의 구조 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않는 하기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조를 갖는 유기전기발광소자용 아릴아민유도체, 그 제조방법, 이를 포함하는 유기전기발광소자용 유기박막재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광소자에 관한 것이다.

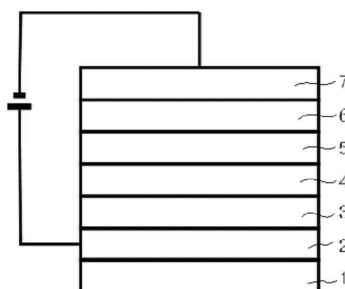
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 Ar은 탄소수 10 내지 20의 2가의 아릴기이고, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴 기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

상기 화학식 1로 표현되는 중심구조의 아릴화합물인 Ar에 서로 다른 치환기가 도입된 비대칭 구조의 아릴아민유 도체는 유기전기발광소자의 유기박막 형성시 이용 가능하며, 발광층 재료로, 특히 도펀트 재료로 사용하여 유기 전기발광소자를 제작 시, 청색 파장 영역에서 우수한 발광 효율 특성을 나타낼 뿐만 아니라 우수한 수명 특성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이지혜

경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인켐
평택연구소

오용호

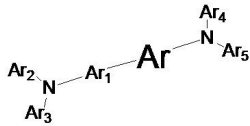
경기도 평택시 포승읍 원정리 1177 동우화인켐 광
학소재연구소

특허청구의 범위

청구항 1

중심구조의 아릴화합물인 Ar에 치환기로 2급 아민과 3급 아민을 도입하여 분자의 구조 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않도록 한 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체.

[화학식 1]



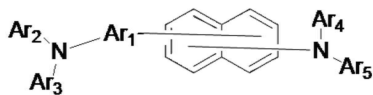
(상기 화학식 1에서, Ar은 탄소수 10 내지 20의 2가의 아릴기이고, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar은 나프탈렌, 피렌, 퍼틸렌 또는 펜타센에서 선택되는 2가의 아릴기인 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체.

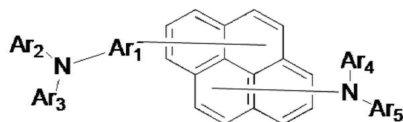
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar이 나프탈렌인 하기 화학식 2로 표현되는 화합물 또는 Ar이 피렌인 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체. [화학식 2]



(상기 화학식 2에서 Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, 나프탈렌의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 나프탈렌의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서 Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, 피렌의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 피렌의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

청구항 4

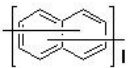
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1에서 Ar₁은 하기의 화학식 4로 표현되는 아릴기, 화학식 5로 표현되는 아릴기, 화학식 6으로 표현되는 아릴기, 화학식 7로 표현되는 아릴기, 화학식 8로 표현되는 아릴기, 화학식 9로 표현되는 아릴기, 화학식 10으로 표현되는 아릴기, 화학식 11로 표현되는 아릴기 및 화학식 4 내지 화학식 11로 표현되는 아릴기 중 적어도 두 개의 아릴기가 서로 연결된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 아릴기인 비대칭의 아릴아민유도체.

[화학식 4]



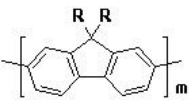
(상기 화학식 4에서 k는 1 내지 3의 정수이다.)

[화학식 5]



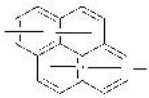
(상기 화학식 5에서 l은 1 또는 2이다.)

[화학식 6]



(상기 화학식 6에서 m은 1 또는 2이고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 불포화환을 형성해도 좋은 시클로알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다)

[화학식 7]

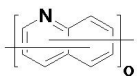


[화학식 8]



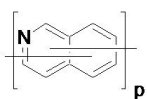
(상기 화학식 8에서 n은 1 내지 3의 정수이다.)

[화학식 9]



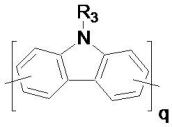
(상기 화학식 9에서 o는 1 또는 2이다.)

[화학식 10]



(상기 화학식 10에서 p는 1 또는 2이다.)

[화학식 11]



(상기 화학식 11에서 q는 1 또는 2이고, R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다)

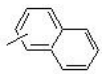
청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1에서 중심의 아릴화합물인 Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 중심의 아릴화합물인 Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기인 것으로서 각각 하기의 화학식 12으로 표현되는 아릴기, 화학식 13로 표현되는 아릴기, 화학식 14로 표현되는 아릴기, 화학식 15으로 표현되는 아릴기, 화학식 16로 표현되는 아릴기, 화학식 17로 표현되는 아릴기, 화학식 18으로 표현되는 아릴기, 화학식 19로 표현되는 아릴기 및 화학식 12 내지 화학식 19로 표현되는 아릴기 중 적어도 두 개의 아릴기가 서로 연결된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 아릴기인 비대칭의 아릴아민유도체.

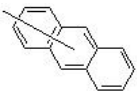
[화학식 12]



[화학식 13]



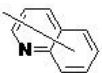
[화학식 14]



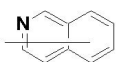
[화학식 15]



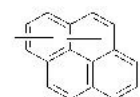
[화학식 16]



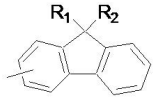
[화학식 17]



[화학식 18]



[화학식 19]



(상기 화학식 19에서 R₁과 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 불포화환을 형성해도 좋은 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다)

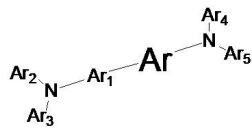
청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1에서 Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅는 각각 적어도 하나의 수소 위치가 서로 독립적으로, 중수소, 할로젠 원자, 니트로기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 이루어진 알킬실릴기, 탄소수 4~8로 이루어진 헤테로 원소를 포함해도 좋은 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환되어도 좋은 비대칭 아릴아민유도체.

청구항 7

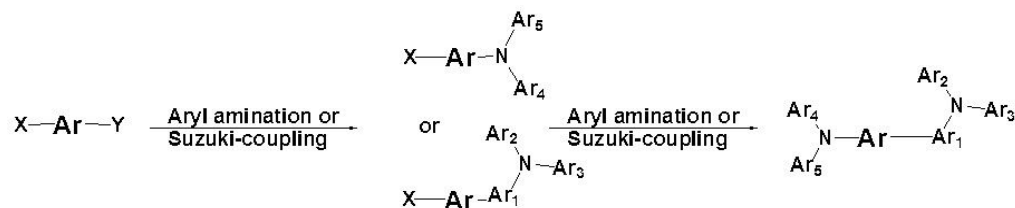
하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 서로 같거나 다른 작용기로 이치환된 중심구조의 아릴화합물인 Ar을 출발물질로 하여 아릴 아민화반응 또는 스즈키 커플링(Suzuki-coupling)반응을 통해 작용기를 순차적으로 2급아민 또는 3급아민기로 치환시켜 분자의 구조 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않는 하기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[반응식 1]

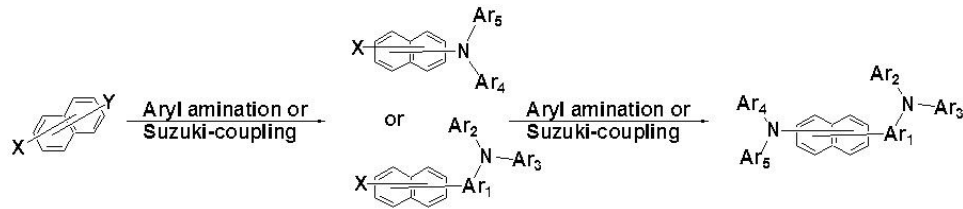


(상기 반응식 1에서 X와 Y는 서로 같거나 다른 것으로서 아릴아민화반응이 가능한 작용기를 나타내며, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

청구항 8

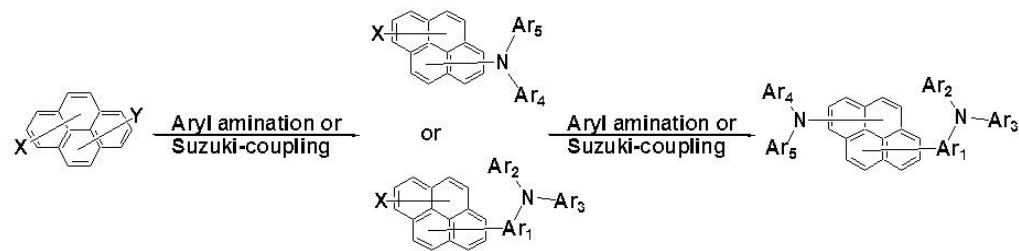
청구항 7에 있어서, 상기 반응식 1에서 Ar은 하기 반응식 2 또는 반응식 3에서 보는 바와 같이 나프탈렌 또는 피렌인 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체의 제조방법.

[반응식 2]



(상기 반응식 2에서 X와 Y는 서로 같거나 다른 것으로서 아릴아민화반응이 가능한 작용기를 나타내며, Ar₁은 2개의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, 나프탈렌의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 나프탈렌의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[반응식 3]



(상기 반응식 3에서 X와 Y는 서로 같거나 다른 것으로서 아릴아민화반응이 가능한 작용기를 나타내며, Ar₁은 2개의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, 피렌의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 피렌의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 X와 Y는 서로 같거나 다른 것으로서 할로젠, 아민 또는 히드록시기에서 선택되는 것으로 아릴아민화반응이 가능한 작용기임을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항의 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자용 유기박막재료.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 유기박막재료가 발광 재료 또는 도펀트 재료인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자

용 유기박막재료.

청구항 12

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 다수의 유기박막층을 구비한 유기전기발광소자에 있어서, 상기 다수의 유기박막층 중 적어도 하나의 층에 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항의 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체가 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 유기박막층이 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 14

청구항 12에 있어서, 상기 유기박막층이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 15

청구항 12에 있어서, 상기 유기박막층이 호스트 화합물과 도펀트 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체, 그 제조방법, 이를 포함하는 유기전기발광소자용 유기박막재료 및 이를 이용한 유기 전기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화로 인해 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대됨에 따라, 경량화 및 시야각의 확대가 강조 되고 있다. 이에 자기 발광 현상을 이용하는 것으로, 경량화 및 넓은 시야각, 빠른 응답속도를 장점으로 하는 새로운 평면표시소자인 유기전기발광소자가 부각되고 있다.

[0003] 유기전기발광소자는 전계를 인가함으로써 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합에너지에 의해 형광성 물질이 발광하는 원리를 이용하는 자발광 소자이다. 이스트만 코닥사의 탕(C.W.Tang) 등에 의해 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기전기발광소자(C.W.Tang, S.A.Vanslyke, Applied Physics Letters, 51 권, 913페이지, 1987년 등)가 보고된 이래, 유기 물질을 구성 재료로 하는 유기전기발광소자에 관한 연구가 활발히 실시되고 있다.

[0004] 유기발광소자에 있어서, 그 수명에 가장 큰 영향을 주는 것은 청색발광 재료로서, 종래에는 청색발광 재료를 개발하여 수명을 개선하고자 하는 많은 시도가 있었다. 이 중, 종래에 주로 개발된 것은, 유기 발광재료로써, 디스티릴 화합물을 사용하고, 추가로 스티릴아민 등을 첨가함으로써 고효율의 유기전기발광소자를 피하거나(국제특허 공개공보 제 94-6175호), 대한민국공개특허공보 제KR 2002-0070333호에는 중심부는 디페닐 안트라센 구조를 가지며, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기전기발광소자가 개시되어 있지만 발

광효율 및 휘도가 충분하지 않다는 문제점이 있었다. 또한 미국등록특허공보 제 US 6852429호, 대한민국공개특허공보 제 2005-0107809호 및 제2006-0006760호에는 치환된 피렌계 화합물을 이용한 유기전기발광소자가 개시되어 있으나, 청색의 색순도가 낮다는 문제점이 있었다.

[0005] 한편, 고품위의 진한 청색을 구현하기 위하여 발광 재료의 호스트 재료로서 페닐안트라센 유도체를 이용하거나(일본 특허공개 제1996-012600호), 안트라센의 9,10위치에 나프틸기를 갖는 재료를 이용하거나(일본 특허공개 제1999-3782호), 안트라센의 9,10위치에 플루오란텐기를 갖는 소자 재료를 이용하는(일본 특허공개 제2001-257074호) 등의 방법이 개시되어 있다. 이처럼 안트라센 유도체를 사용하는 연구가 많이 진행되었으나, 소자 수명의 문제와 함께 균일한 박막 형성이 용이하지 않기 때문에 등 성막가공성이 우수하지 않고, 내열성이 우수하지 못하며, 판상구조로 인하여 증착시 분자상호간 응집(aggregation)이 발생하여, 특히 고효율 및 고품위의 청색발광과 더불어 장수명을 실현하기에는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 따라서 본 발명은 높은 효율과 장수명의 유기전기발광소자를 제공할 수 있는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체를 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 아릴아민유도체를 용이하게 제조할 수 있는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체의 제조방법을 제공하는 데 다른 목적이 있다.

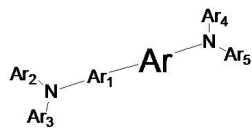
[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체를 포함하는 유기전기발광소자용 유기박막재료를 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기전기발광소자용 유기박막재료를 이용한 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 중심구조의 아릴화합물인 Ar에 치환기로 2급 아민과 3급 아민을 도입하여 분자의 구조 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않도록 한 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]

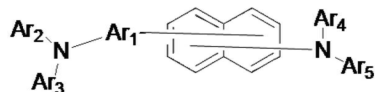


[0012]

[0013] (상기 화학식 1에서 Ar은 탄소수 10 내지 20의 2가의 아릴기이고, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[0014] 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar은 나프탈렌, 피렌, 퍼틸렌 또는 펜타센에서 선택되는 것이 바람직하다. 특히 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar이 나프탈렌인 하기 화학식 2로 표현되는 화합물 또는 Ar이 피렌인 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

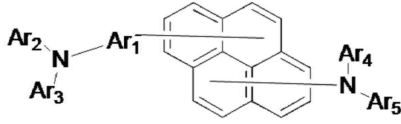
[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (상기 화학식 2에서 Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, 나프탈렌의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 나프탈렌의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[0018] [화학식 3]



[0019] (상기 화학식 3에서 Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, 피렌의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 피렌의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

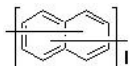
[0021] 상기 화학식 1에서 Ar₁은 하기의 화학식 4로 표현되는 아릴기, 화학식 5로 표현되는 아릴기, 화학식 6으로 표현되는 아릴기, 화학식 7로 표현되는 아릴기, 화학식 8로 표현되는 아릴기, 화학식 9로 표현되는 아릴기, 화학식 10으로 표현되는 아릴기, 화학식 11로 표현되는 아릴기 및 화학식 4 내지 화학식 11로 표현되는 아릴기 중 적어도 두 개의 아릴기가 서로 연결된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 아릴기인 것이 바람직하다.

[0022] [화학식 4]



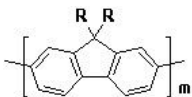
[0023] (상기 화학식 4에서 k는 1 내지 3의 정수이다.)

[0024] [화학식 5]



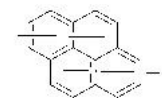
[0025] (상기 화학식 5에서 l은 1 또는 2이다.)

[0026] [화학식 6]



[0027] (상기 화학식 6에서 m은 1 또는 2이고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 불포화환을 형성해도 좋은 시클로알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다)

[0028] [화학식 7]

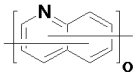


[0029] [화학식 8]



[0030] (상기 화학식 8에서 n은 1 내지 3의 정수이다.)

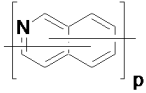
[0036] [화학식 9]



[0037]

[0038] (상기 화학식 9에서 o는 1 또는2이다.)

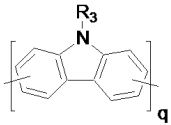
[0039] [화학식 10]



[0040]

[0041] (상기 화학식 10에서 p는 1 또는2이다.)

[0042] [화학식 11]



[0043]

[0044] (상기 화학식 11에서 q는 1 또는 2이고, R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다)

[0045] 상기 화학식 1에서 중심의 아릴화합물인 Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기인 것으로서 각각 하기의 화학식12으로 표현되는 아릴기, 화학식 13로 표현되는 아릴기, 화학식 14로 표현되는 아릴기, 화학식 15으로 표현되는 아릴기, 화학식 16로 표현되는 아릴기, 화학식 17로 표현되는 아릴기, 화학식 18으로 표현되는 아릴기, 화학식 19로 표현되는 아릴기 및 화학식 12 내지 화학식 19로 표현되는 아릴기 중 적어도 두 개의 아릴기가 서로 연결된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 아릴기인 것이 바람직하다.

[0046] [화학식 12]



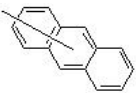
[0047]

[0048] [화학식 13]



[0049]

[0050] [화학식 14]



[0051]

[0052] [화학식 15]



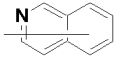
[0053]

[0054] [화학식 16]



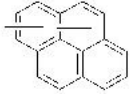
[0055]

[0056] [화학식 17]



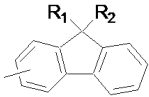
[0057]

[0058] [화학식 18]



[0059]

[0060] [화학식 19]



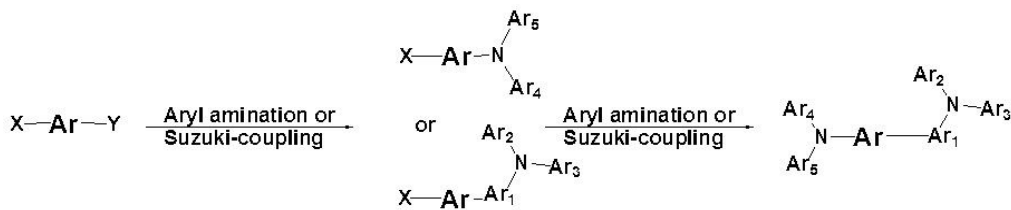
[0061]

[0062] (상기 화학식 19에서 R₁과 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 불포화환을 형성해도 좋은 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다)

[0063] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅는 각각 적어도 하나의 수소 위치가 서로 독립적으로, 중수소, 할로젠 원자, 니트로기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 이루어진 알킬실릴기, 탄소수 4~8로 이루어진 헤테로 원소를 포함해도 좋은 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

[0064] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 서로 같거나 다른 작용기로 이치환된 아릴화합물을 출발물질로 하여 아릴 아민화반응 또는 스즈키 커플링(Suzuki-coupling)반응을 통해 작용기를 순차적으로 2급아민 또는 3급아민기로 치환시켜 분자의 구조 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않는 상기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체의 제조방법을 제공한다.

[0065] [반응식 1]

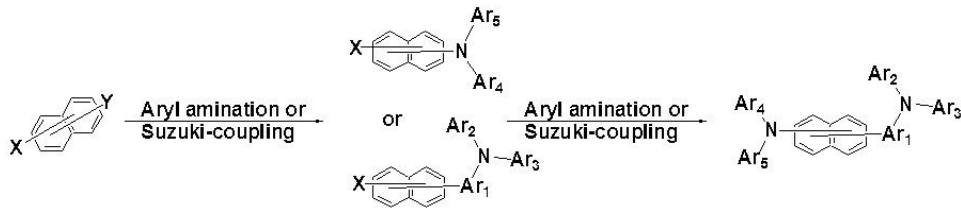


[0066]

[0067] (상기 반응식 1에서 X와 Y는 서로 같거나 다른 것으로서 아릴아민화반응이 가능한 작용기를 나타내며, Ar은 탄소수 10 내지 20의 2가의 아릴기이고, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[0068] 상기 반응식 1에서 Ar은 나프탈렌, 피렌, 퍼릴렌 또는 펜타센에서 선택되는 것이 바람직하고, 특히 하기 반응식 2와 반응식 3에서 보는 바와 같이 나프탈렌 또는 피렌인 것이 더욱 바람직하다.

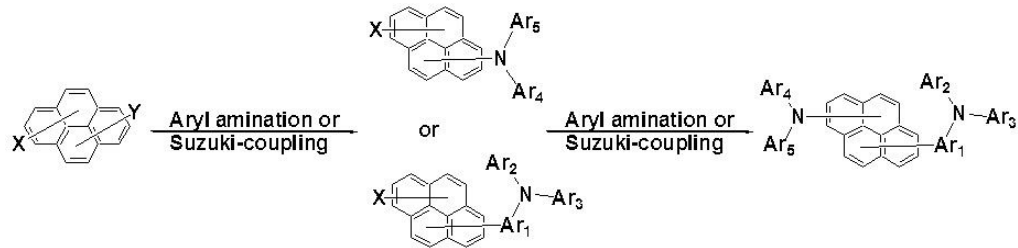
[0069] [반응식 2]



[0070]

[0071] (상기 반응식 2에서 X, Y, Ar₁ 내지 Ar₅는 상기 반응식 1에서 정의한 바와 같다.)

[0072] [반응식 3]



[0073]

[0074] (상기 반응식 3에서 X, Y, Ar₁ 내지 Ar₅는 상기 반응식 1에서 정의한 바와 같다.)

[0075] 본 발명의 또 다른 목적을 위하여, 본 발명은 상기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기 발광소자용 유기박막재료를 제공한다.

[0076] 본 발명의 또 다른 목적을 위하여, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 다수의 유기박막층을 구비한 유기전기발광소자에 있어서, 상기 다수의 유기박막층 중 적어도 하나의 층에 상기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체가 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자를 제공한다.

[0077] 상기 유기박막층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 특히, 상기 유기박막층은 발광층인 것이 바람직하다. 또한 상기 유기박막층은 호스트 화합물과 도펀트 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0078]

효과

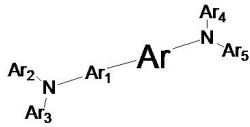
[0079] 본 발명에 따르면, 중심구조의 아릴화합물에 2급 아민과 3급 아민을 치환기로 도입하여 된 것으로 의해 분자의 구조 내에 그 어떤 대칭축 및 대칭면을 갖지 않는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체를 제공함으로써, 이를 유기전기발광소자에 이용시 청색 파장 영역에서 우수한 발광 효율과 우수한 수명 특성을 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0080] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 구체적 설명은 본 발명을 일례를 들어 설명하는 것이므로 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0081] 본 발명은, 중심구조의 아릴화합물에 2급 아민과 3급 아민을 치환기로 도입하는 것에 의해 분자의 구조 내에 그 어떤 대칭축 및 대칭면을 갖지 않는 하기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체를 제공한다.

[0082] [화학식 1]

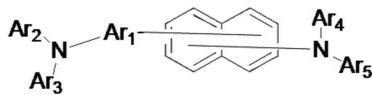


[0083]

[0084] (상기 화학식 1에서 Ar은 탄소수 10 내지 20의 2가의 아릴기이고, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[0085] 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar은 나프탈렌, 피렌, 퍼릴렌 또는 펜타센에서 선택되는 것이 바람직하다. 특히 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar이 나프탈렌인 하기 화학식 2로 표현되는 화합물 또는 Ar이 피렌인 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

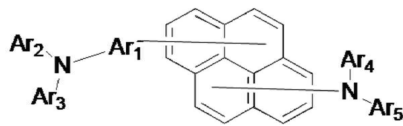
[0086] [화학식 2]



[0087]

[0088] (상기 화학식 2에서 Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, 나프탈렌의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, 나프탈렌의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[0089] [화학식 3]



[0090]

[0091] (상기 화학식 3에서 Ar₁내지 Ar₅는 나프탈렌이 피렌인 것 이외에는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.)

[0092] 상기 화학식 1에서 Ar₁은 하기의 화학식 4로 표현되는 아릴기, 화학식 5로 표현되는 아릴기, 화학식 6으로 표현되는 아릴기, 화학식 7로 표현되는 아릴기, 화학식 8로 표현되는 아릴기, 화학식 9로 표현되는 아릴기, 화학식 10으로 표현되는 아릴기, 화학식 11로 표현되는 아릴기 및 화학식 4 내지 화학식 11로 표현되는 아릴기 중 적어도 두 개의 아릴기가 서로 연결된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 아릴기인 것이 바람직하다.

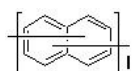
[0093] [화학식 4]



[0094]

[0095] (상기 화학식 4에서 k는 1 내지 3의 정수이다.)

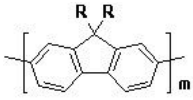
[0096] [화학식 5]



[0097]

[0098] (상기 화학식 5에서 l은 1 또는 2이다.)

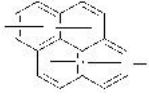
[0099] [화학식 6]



[0100]

[0101] (상기 화학식 6에서 m은 1 또는 2이고, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 불포화환을 형성해도 좋은 시클로알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다)

[0102] [화학식 7]



[0103]

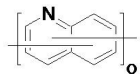
[0104] [화학식 8]



[0105]

[0106] (상기 화학식 8에서 n은 1 내지 3의 정수이다.)

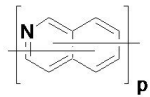
[0107] [화학식 9]



[0108]

[0109] (상기 화학식 9에서 o는 1 또는 2이다.)

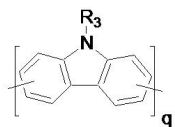
[0110] [화학식 10]



[0111]

[0112] (상기 화학식 10에서 p는 1 또는 2이다.)

[0113] [화학식 11]



[0114]

[0115] (상기 화학식 11에서 q는 1 또는 2이고, R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다)

[0116] 상기 화학식 1에서 중심의 아릴화합물인 Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기인 것으로서 각각 하기의 화학식 12으로 표현되는 아릴기, 화학식 13로 표현되는 아릴기, 화학식 14로 표현되는 아릴기, 화학식 15으로 표현되는 아릴기, 화학식 16로 표현되는 아릴기, 화학식 17로 표현되는 아릴기, 화학식 18으로 표현되는 아릴기, 화학식 19로 표현되는 아릴기 및 화학식 12 내지 화학식 19로 표현되는 아릴기 중 적어도 두 개의 아릴기가 서로 연결된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 아릴기인 것이 바람직하다.

[0117] [화학식 12]



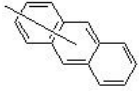
[0118]

[0119] [화학식 13]



[0120]

[0121] [화학식 14]



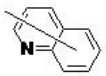
[0122]

[0123] [화학식 15]



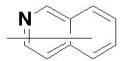
[0124]

[0125] [화학식 16]



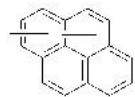
[0126]

[0127] [화학식 17]



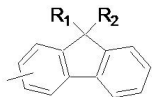
[0128]

[0129] [화학식 18]



[0130]

[0131] [화학식 19]



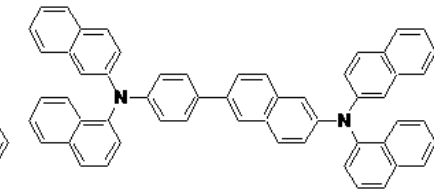
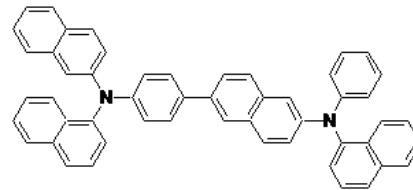
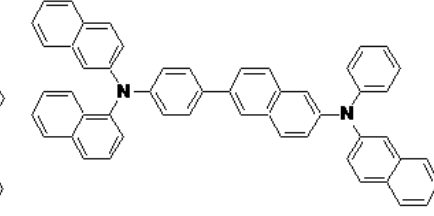
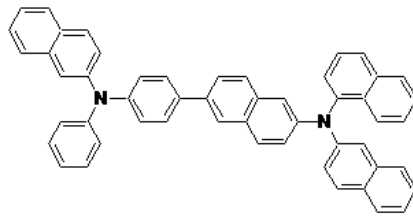
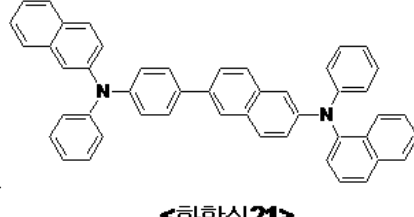
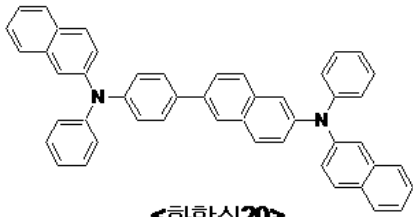
[0132]

[0133] (상기 화학식 19에서 R₁과 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 불포화환을 형성해도 좋은 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이다)

[0134] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 Ar, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅는 각각 적어도 하나의 수소 위치가 서로 독립적으로, 중수소, 할로젠 원자, 니트로기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 이루어진 알킬실릴기, 탄소수 4~8로 이루어진 헤테로 원소를 포함해도 좋은 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

[0135] 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar이 나프탈렌인 상기 화학식 2로 표현되는 화합물의 구체적인 예로는 하기의 화학식 20 내지 25로 표현되는 화합물을 들 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.

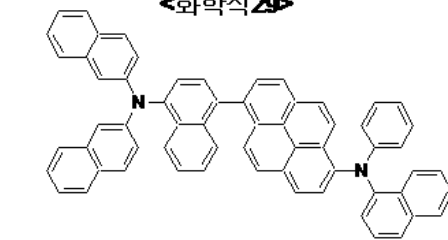
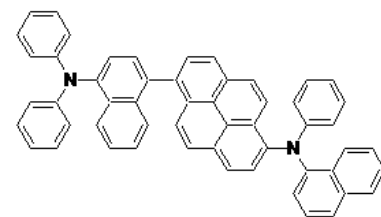
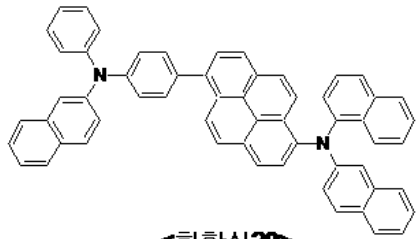
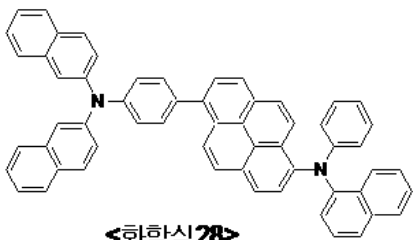
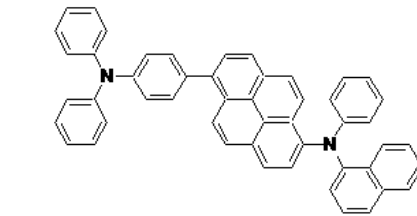
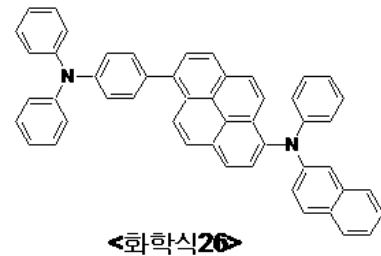
[0136] <나프탈렌 유도체>



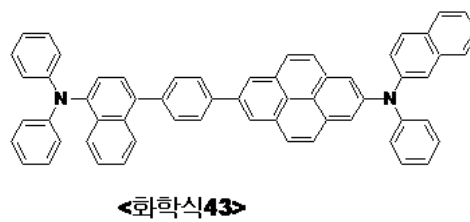
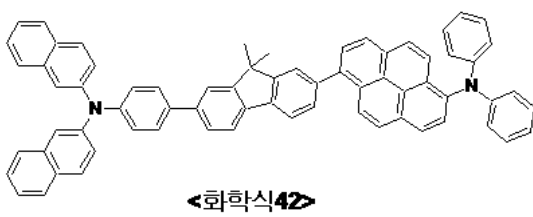
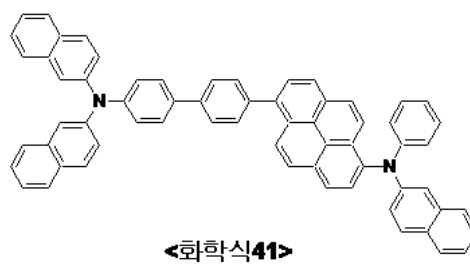
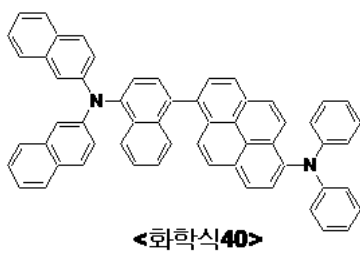
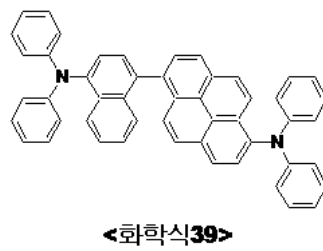
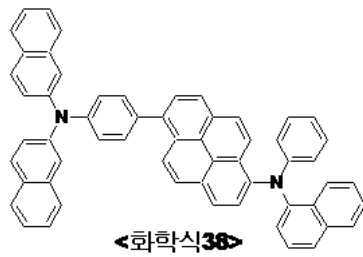
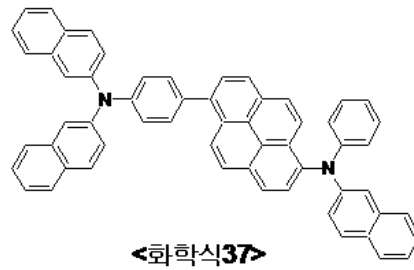
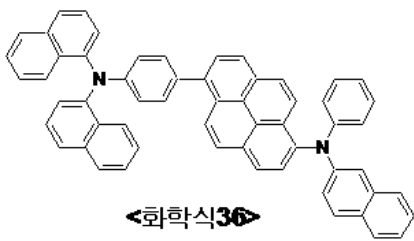
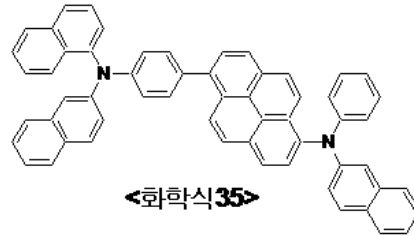
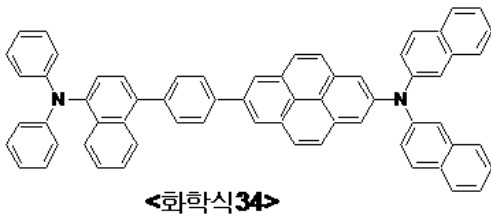
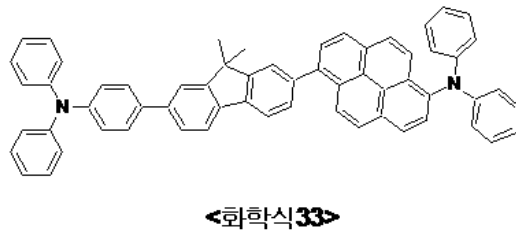
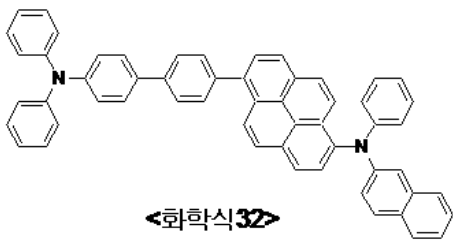
[0137]

[0138] 상기 화학식 1로 표현되는 화합물에서 Ar이 피렌인 상기 화학식 3로 표현되는 화합물의 구체적인 예로는 하기의 화학식 26 내지 63으로 표현되는 화합물을 들 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.

[0139] <피렌유도체>

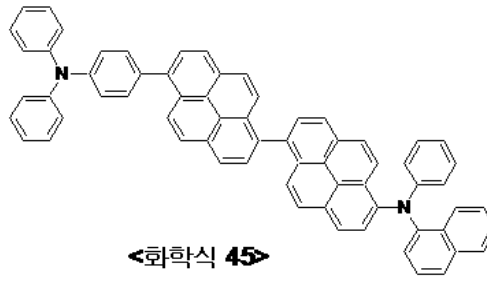
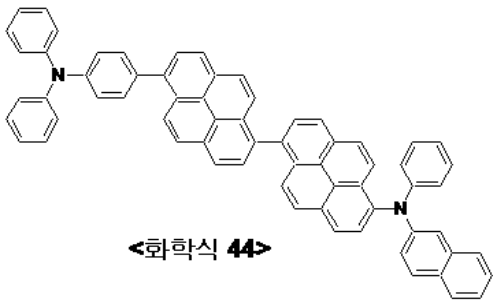


[0140]

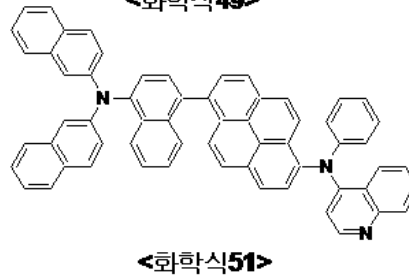
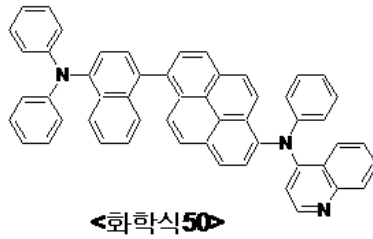
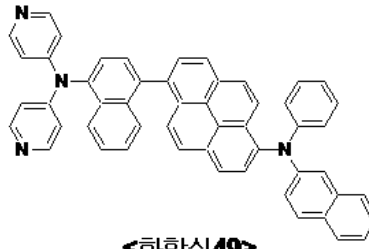
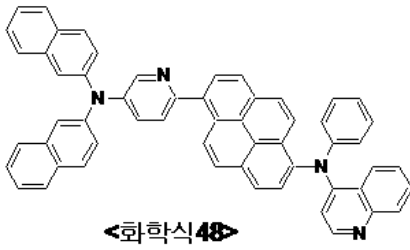
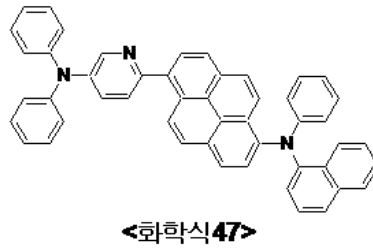
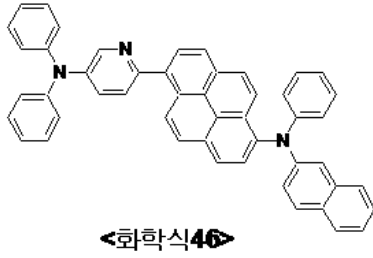


[0141]

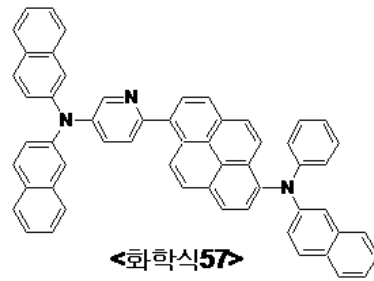
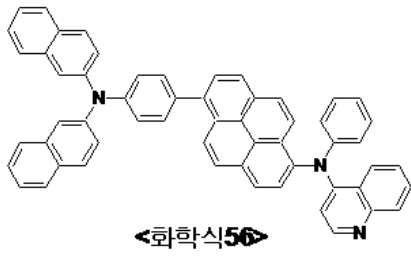
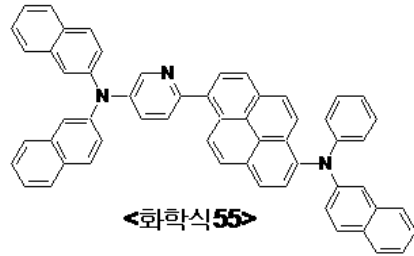
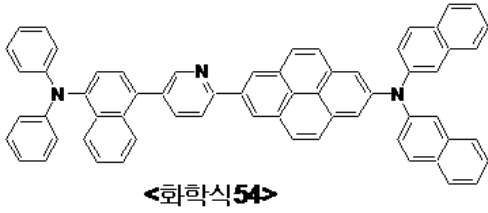
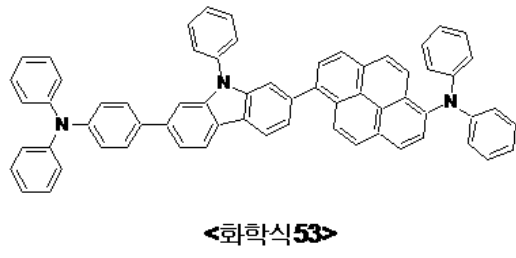
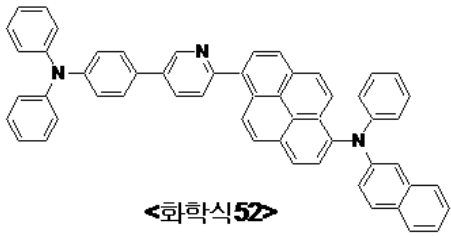
[0142]



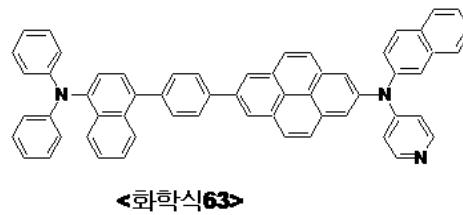
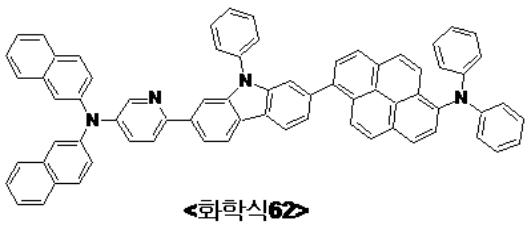
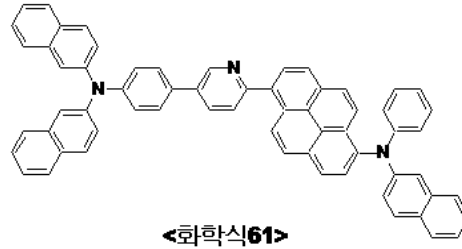
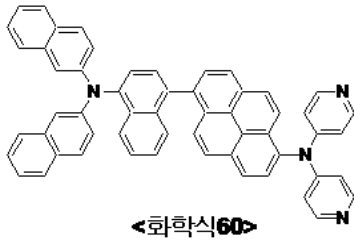
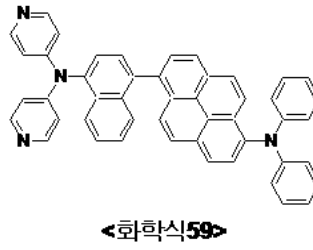
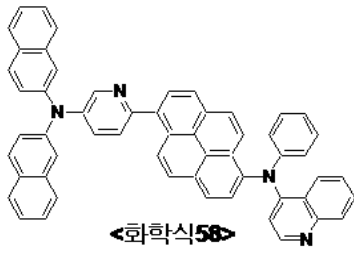
[0143]



[0144]

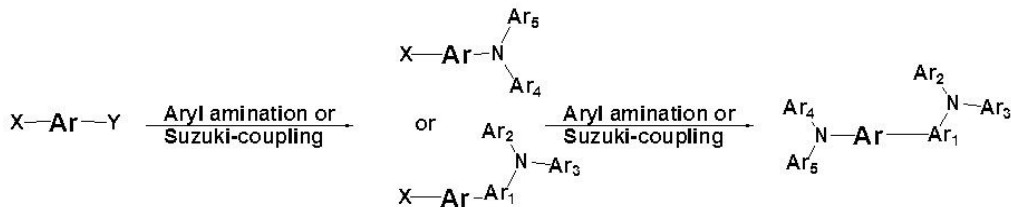


[0145]



[0146] 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 하나의 분자 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않는 비대칭 구조의 유기전기 발광소자용 아릴아민유도체를 합성하는 방법은 하기 반응식1에 나타낸 바와 같이 서로 같거나 다른 작용기로 치환된 중심구조의 아릴화합물을 출발물질로 하여 공지된 아릴 아민화반응 또는 스즈키 커플링(Suzuki-coupling)반응을 통해 작용기를 순차적으로 2급아민 또는 3급아민기로 치환시키면 용이하게 제조할 수 있다.

[0147] [반응식 1]

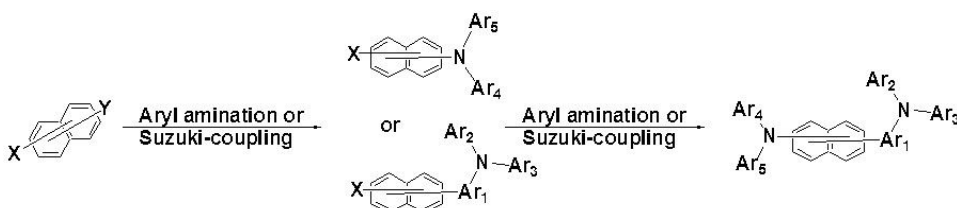


[0148]

[0149] (상기 화학식 1에서 Ar은 탄소수 10 내지 20의 2가의 아릴기이고, Ar₁은 2가의 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이고, Ar의 2급 아민과 3급 아민의 치환 위치가 대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 그 중 적어도 하나가 다른 구조를 갖는 것으로, Ar의 2급 아민과 3급아민의 치환 위치가 비대칭인 경우, Ar₂ 내지 Ar₅는 같거나 다른 구조를 갖는 것으로 치환 위치가 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 탄소수 30의 아릴기이다.)

[0150] 상기 반응식 1에서 Ar은 나프탈렌, 피렌, 퍼릴렌 또는 펜타센에서 선택되는 것이 바람직하고, 특히 하기 반응식 2 및 반응식 3에서 보는 바와 같이 나프탈렌 또는 피렌인 것이 더욱 바람직하다.

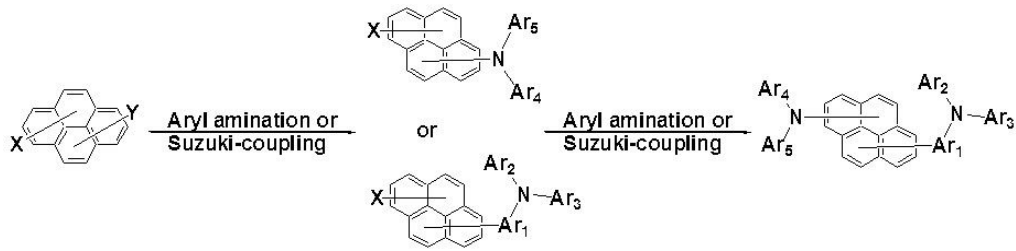
[0151] [반응식 2]



[0152]

[0153] (상기 반응식 2에서 X, Y, Ar₁ 내지 Ar₅는 상기 반응식 1에서 정의한 바와 같다.)

[0154] [반응식 3]



[0155] (상기 반응식 3에서 X, Y, Ar1 내지 Ar5는 상기 반응식 1에서 정의한 바와 같다.)

[0157] 상기 반응식 1에서 X와 Y는 할로젠, 아민, 히드록시기에서 선택되는 것이 바람직하나 이에 한정되지 않고, 순차적인 반응을 통하여 서로 다른 치환기를 도입하는 것이 가능한 관능기라면 모두 본 발명에 포함된다.

[0158] 좀더 구체적인 예를 들면 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 유기전기발광소자용 아릴아민유도체는 서로 같거나 다른 작용기로 이치환된 아릴화합물, 예를 들어 서로 같거나 다른 할로젠, 할로젠과 아민, 또는 할로젠과 히드록시기를 갖고 있는 중심구조의 아릴화합물을 출발물질로 하고, 상기 출발물질을 아릴아민 또는 아릴아민의 보로닉애시드와 순차적으로 반응시키면 용이하게 비대칭구조의 화합물을 얻을 수 있다.

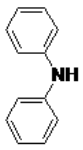
[0159] 서로 같거나 다른 작용기로 이치환된 중심구조의 아릴아민화합물을 제공하기 위한 2급 아민과 3급 아민을 도입하기 위한 아릴아민과 아릴할로젠 화합물과의 아릴-아릴 커플링 반응은 지금까지 수 많은 보고가 이루어져 있고, 이들에 기재된 반응 조건으로 실시하면 용이하게 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 비대칭구조의 유기 전기발광소자용 아릴아민 피렌유도체를 제조할 수 있다. 특히, 구리(Cu)를 이용한 커플링 반응(Canadian Journal Chemistry, 61, 1983, 86~91), t-BuOK 이용하는 반응(Organic Letters, 5, 19, 2003, 3515~3518) 이외에 니켈촉매를 이용하는 반응(Organic Letters, 7, 11, 2005, 2209~2211), 팔라듐 촉매를 이용하는 반응(Journal of Organic Chemistry, 64, 15, 1999, 5575~5580)들이 알려져 있다.

[0160] 그리고 보로엑시드화 반응을 통해 아미노기를 도입하는 스즈키 커플링 반응도 지금까지 수 많은 보고(문헌 'Chem. Rev.', Vol.95, No.7, 2457 (1995)' 등)가 이루어져 왔고, 이들에 기재된 반응 조건으로도 실시할 수 있다. 상기 스즈키 커플링 반응은 보통 상압하에 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 분위기 하에서 실시되지만, 필요에 따라 가압 조건하에 실시하는 것도 할 수 있다. 반응 온도는 15 내지 300℃의 범위이지만, 특히 바람직하게는 30 내지 200℃이다.

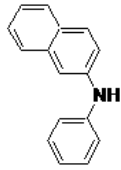
[0161] 본 발명에 따른 보로닉애시드화 반응은, 공지의 방법(일본화학회판·실험화학강좌 제4판 24권 61 내지 90페이지 및 J. Org. Chem., Vol.60, 7508(1995) 등)에 의해 실시하는 것이 가능하다.

[0162] 서로 같거나 다른 작용기로 이치환된 피렌화합물에 서로 다른 치환기를 도입하여 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 아릴아민 피렌유도체를 합성하기 위해 사용되는 아릴아민으로는 하기 화학식 64 내지 69에서 선택된 구조의 화합물이 사용될 수 있으며, 아릴보로닉애시드로는 하기 화학식 70 내지 74에서 선택된 구조의 화합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

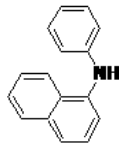
[0163] <아릴아민>



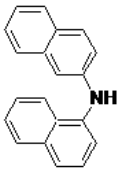
<화학식 64>



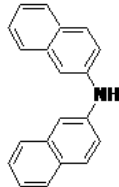
<화학식 65>



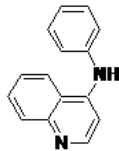
<화학식 66>



<화학식 67>



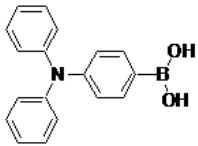
<화학식 68>



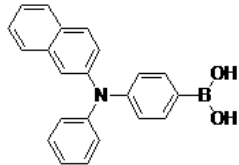
<화학식 69>

[0164]

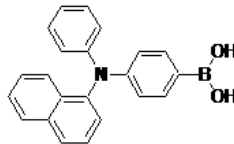
[0165] <아릴보로닉에시드>



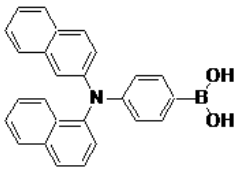
<화학식 70>



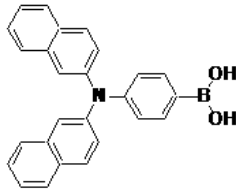
<화학식 71>



<화학식 72>



<화학식 73>



<화학식 74>

[0166]

[0167] 상술한 바와 같이 중심구조의 아릴화합물에 2급 아민과 3급 아민을 도입하여 하나의 분자 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않도록 한 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 아릴아민유도체들은 유기전기발광소자에 적용할 경우 종래 기술에서 제시한 동일한 2급 아민 또는 3급 아민이 도입된 구조의 아릴아민유도체에 비하여 청색의 색순도가 좋고 월등하게 향상된 청색 발광 효율과 장수명 효과를 얻을 수 있다.

[0168] 이하에서는 본 발명에 따른 유기전기발광소자용 유기박막재료 및 유기전기발광소자를 설명한다.

[0169] 본 발명은 상기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 아릴아민유도체를 포함하는 유기전기발광소자용 유기박막재료를 제공한다. 상기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 아릴아민유도체를 함유하는 유기전기발광소자용 유기박막재료라면 모두 본 발명에 포함된다.

[0170] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조를 갖는 아릴아민유도체를 포함하는 유기박막재료는 발광재료 또는 도펀트 재료인 것이 바람직하다.

[0171] 본 발명에 따른 화학식 1의 비대칭 구조를 갖는 아릴아민유도체를 제외한 유기전기발광소자용 유기박막재료는 본 기술분야에서 잘 알려져 있으므로 이에 대한 자세한 설명을 생략하며, 다만, 본 발명의 유기전기발광소자에 대한 설명에서 일례를 들어 설명한다.

[0172] 본 발명에 따른 유기전기발광소자는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 다수의 유기박막층을 구비한 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 하나의 층에 상기 유기전기발광소자용 유기박막재

료가 포함된다.

- [0173] 상기 유기박막층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함한다. 보다 바람직하게는 상기 유기전기발광소자용 유기박막재료가 포함되는 유기박막층은 발광층인 것이 좋다.
- [0174] 보다 구체적인 일례를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0175] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기발광소자의 단면도이다. 도시된 바와 같이, 기관(1), 양극(2), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6), 음극(7)을 구비할 수 있다. 상기 전자 수송층(6)과 음극(7) 사이에 전자 주입층(도시되지 않음)을, 양극(2)과 정공 수송층(4) 사이에 정공 주입층(3)을 더 포함할 수도 있다.
- [0176] 여기서 양극(2)과 음극(7) 사이에 놓여질 수 있는 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6), 전자 주입층(도면에 도시하지 않음) 등이 유기박막층에 해당되며, 이들의 전부 또는 일부에 상기 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조의 아릴아민유도체가 포함된 유기박막재료가 포함된다.
- [0177] 상기 양극(2) 재료의 예로는 ITO, IZO, 주석 옥사이드, 아연 옥사이드, 아연 알루미늄 옥사이드, 및 티타늄 니트라이드 등의 금속 옥사이드 또는 금속 니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 폴리아닐린, 폴리티오피린, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오피린), 및 폴리페닐렌설파이드 등의 전도성 중합체가 있다. 상기 양극(2)은 전술한 재료들 중 한가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있다. 또한, 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수 있다.
- [0178] 본 발명의 정공 주입층(3)은 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 아릴아민유도체 이외에, 본 기술분야에서 알려진 유기박막 재료들을 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 PEDOT/PSS 또는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 등의 물질을 5nm ~ 40nm 두께로 하여 형성할 수 있다.
- [0179] 상기 정공 수송층(4)은 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 아릴아민유도체 이외에, 본 기술분야에서 알려진 유기박막 재료인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐 (NPD)나 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민 (TPD) 등의 물질을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0180] 상기 발광층(5)은 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 아릴아민유도체 이외에, 본 기술분야에서 알려진 형광 및 인광 호스트 및 도펀트 재료가 사용될 수 있다. 여기서 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 아릴아민유도체의 함량은 통상의 형광 및 인광 도펀트 첨가범위내에서 첨가 될 수 있다.
- [0181] 상기 발광층의 호스트 재료는 제한되지 않으나, 4,4'-N,N-디카바졸비페닐(CBP)과 1,3-N,N-디카바졸벤젠(mCP) 및 그 유도체를 사용할 수 있다. 또한 최근에는 전자수송성이 있는 BA1q 또는 그것과 비슷한 종류의 Al착체 물질들이 인광호스트로 유용하다고 알려져 있으며, 구체적으로 (4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)디페닐(DPVBi), 비스(스티릴)아민(DSA)계, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실록시)알루미늄(III)(SA1q), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페놀라토)알루미늄(III)(BA1q), 비스(살렌)진크(II), 1,3-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐-1,3,4-옥사디아조릴]벤젠(OXD8), 3-(비페닐-4-일)-5-(4-디메틸아미노)4-(4-에틸페닐)-1,2,4-트리아졸(p-EtTAZ), 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,2',7,7'-테트라키스(비-페닐-4-일)-9,9'-스피로플루오렌(Spiro-DPVBI), 트리스(파라-터-페닐-4-일)아민(p-TTA), 5,5-비스(디메지틸보릴)-2,2-비티오펜(BMB-2T) 및 퍼릴렌(perylene) 등이 사용 가능하다.
- [0182] 또한, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3), DCM1(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(파라-디메틸아미노스티릴)-4H-피란), DCM2(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(줄로리딘-4-일-비닐)-4H-피란), DCJT(4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTb(4-(디시아노메틸렌)-2-터셔리부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTI(4-디시아노메틸렌)-2-아이소프로필-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란) 및 나일레드(Nile red), 루브렌(Rubrene) 등이 호스트 또는 도펀트로 사용 가능하다.
- [0183] 상술한 호스트와 도펀트는 하나 또는 둘 이상을 선택하여 추가할 수 있다.
- [0184] 상기 전자 수송층(6)은 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 비대칭 구조를 갖는 아릴아민유도체 이외에, 아릴 치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 펜안트롤린, 벤족사졸, 또는 벤즈시아졸 화합물을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7); 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ); 2,9-디메틸-4,7-디페닐-펜안트롤린(바소큐프로인 또는 BCP); 비스(2-(2-히드록시페닐)-

벤족사졸레이트)징크; 또는 비스(2-(2-히드록시페닐)-벤즈시아졸레이트)아연; 전자 수송 물질은 (4-비페닐)(4-t-부틸페닐)옥시디아졸(PDB)과 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3) 등에서 선택된 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)이 바람직하다.

[0185] 상기 전자 주입층과 음극(7)은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 LiF를 전자 주입층으로 사용하고 Al, Ca, Mg, Ag 등 일함수가 낮은 금속을 음극으로 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 바람직하다.

[0186] 전술한 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 표시장치에 적용될 수 있다. 상기 표시장치는 백라이트 유닛을 사용하는 표시장치 동일 수 있으며, 상기 유기전기발광소자는 백라이트 유닛의 광원 및 단독 광원으로 사용될 수도 있다. 또한, 상기 표시장치는 유기전기발광 디스플레이(OLED)일 수 있다.

[0187] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명은 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다. 특히, 합성예에서는 일부 의 화합물 합성법을 예시하고 있으나, 그 이외의 화합물 역시 동일한 합성 경로를 통하여 합성되는 것으로, 당업자라면 누구나 본 발명 또는 공지된 방법에 따라 본 발명의 분자 내에 대칭축 또는 대칭면을 갖지 않는 것을 구조적 특징으로 하는 비대칭 구조의 아릴아민유도체를 합성하는 것이 가능하므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0188] <합성예 1> 화학식 22의 화합물 합성

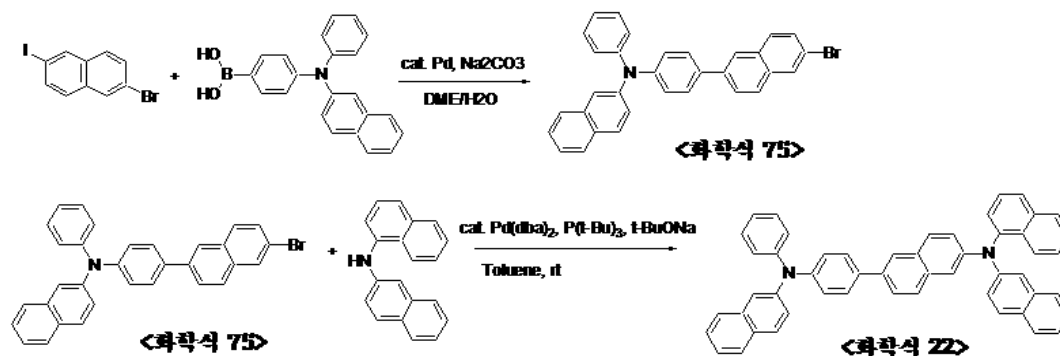
[0189] 전체 합성과정은 하기 반응식 4에 나타내었다.

[0190] 먼저 250mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 6-브로모-1-아이오도-나프탈렌 5.00g(15.0mmol)과 4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐보로닉 에시드4.33g(12.8mmol) 그리고 촉매량의 테트라키스(트리페닐포스핀)-팔라듐을 투입하고 1,2-디메톡시에탄 60mL, 2M-탄산나트륨 수용액 30mL을 넣고 섭씨 95℃에서 18시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 냉각시키고, 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후, 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조 후 목적물인 화학식 75의 [4-(6-브로모-나프탈렌-2-일)-페닐]-나프탈렌-2-일-페닐-아민(MS (EI) (calcd for C₂₂H₂₂BrN, 500.43; Found: 499)을 8.18g(64%) 수율로 얻었다.

[0191] 그런 다음, 250mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 화학식 75의 [4-(6-브로모-나프탈렌-2-일)-페닐]-나프탈렌-2-일-페닐-아민을 4.00g (8.0mmol), 나프탈렌-2-일-나프탈렌-1-일-아민을 2.48g(9.2mmol), 그리고 촉매량의 비스(디벤질리딘아세톤)-팔라듐과 트리-t-부틸포스핀, 나트륨-t-부톡사이드를 투입하고 톨루엔 80mL을 넣고 상온에서 5시간 교반시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 내린 후 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조후 목적물인 화학식 22의 6-[(4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐)-나프탈렌-2-일-나프탈렌-2일-나프탈렌-1-일-아민을 4.35g(79%) 수율로 얻었다.

[0192] MS (EI) (calcd for C₅₂H₃₆N₂, 688.86; Found: 688)

[0193] [반응식 4]



[0194]

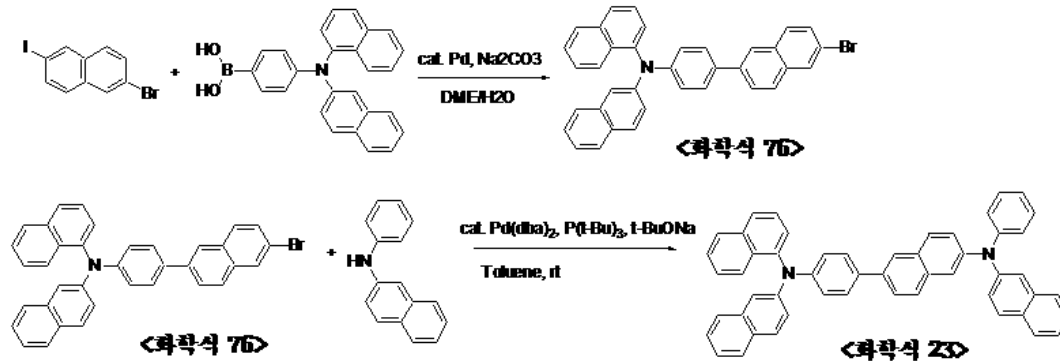
[0195] <합성예 2> 화학식 23의 화합물 합성

[0196] 전체 합성과정은 하기 반응식 5에 나타내었으며, 반응식 5에서 보는 바와 같이 합성예 1의 스즈키 커플링 반응에서 나프탈렌-2-일-페닐-아민 대신에 나프탈렌-2일-나프탈렌-1일-페닐보로닉 에시드를 사용하여 화학식 76의

[4-(6-브로모-나프탈렌-2-일)-페닐]-나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아민을 합성한 후, 아릴아민화 반응을 위하여 합성예1의 나프탈렌-2-일-나프탈렌-1-일-아민 대신에 나프탈렌-2-일-페닐 아민을 사용하여 최종 목적물인 화학식 23의 6-[(4-(나프탈렌-2-일-나프탈렌-1-아미노)-페닐)-나프탈렌-2-일-나프탈렌-2일-페닐-아민을 합성한 것 이외에는 상기 합성예 1과 동일하게 실시하였다.

[0197] MS (EI) (calcd for C₅₂H₃₆N₂, 688.86; Found: 688)

[0198] [반응식 5]



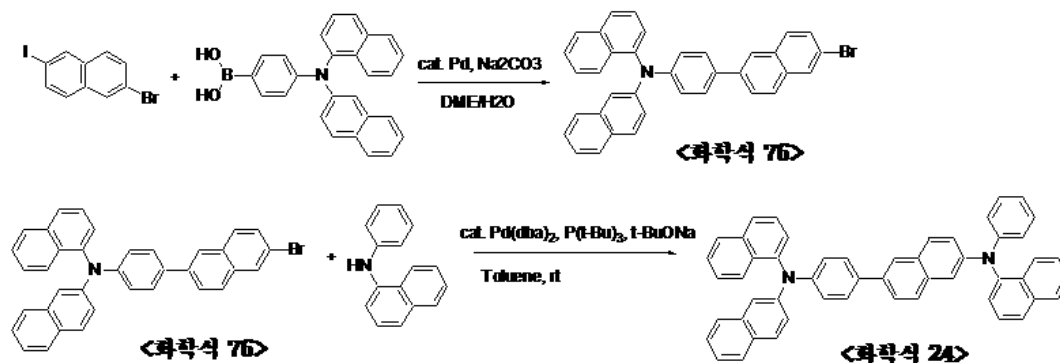
[0199]

[0200] <합성예 3> 화학식 24의 화합물 합성

[0201] 전체 합성과정은 하기 반응식 6에 나타내었으며, 반응식 6에서 보는 바와 같이 아릴아민화 반응을 위하여 합성예2의 나프탈렌-2-일-나프탈렌-1-일-아민 대신에 나프탈렌-1-일-페닐 아민을 사용하여 최종 목적물인 화학식 24의 6-[(4-(나프탈렌-2-일-나프탈렌-1-아미노)-페닐)-나프탈렌-2-일-나프탈렌-1일-페닐-아민을 합성한 것 이외에는 상기 합성예 2와 동일하게 실시하였다.

[0202] MS (EI) (calcd for C₅₂H₃₆N₂, 688.86; Found: 688)

[0203] [반응식 6]



[0204]

[0205] <합성예 4> 화학식 29의 화합물 합성

[0206] 전체 합성과정은 하기 반응식 7에 나타내었다.

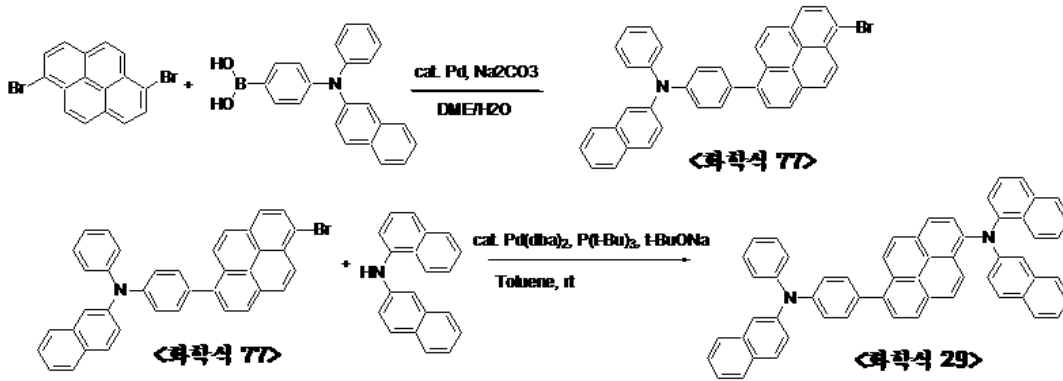
[0207] 먼저 500mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 1,6-디브로모피렌 45.0mmol과 4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐보로닉 에시드 12.8mmol 그리고 촉매량의 테트라키스(트리페닐포스핀)-팔라듐을 투입하고 1,2-디메톡시에탄 225mL, 2M-탄산나트륨 수용액 60mL을 넣고 섭씨 95℃에서 18시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 냉각시키고, 과량의 디브로모피렌을 여과를 통하여 회수하고 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후, 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조 후 목적물인 화학식 77의 [4-(6-브로모-피렌-1-일)-페닐]-나프탈렌-2-일-페닐-아민 (MS (EI) (calcd for C₃₈H₂₄BrN, 574.51; Found: 574)을 84% 수율로 얻었다.

[0208] 그런 다음, 250mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 화학식 77의 [4-(6-브로모-나프탈렌-2-일)-페닐]-나프탈렌-2-일-페닐-아민을 8.0mmol, 나프탈렌-2-일-나프탈렌-1-일-아민을 9.2mmol, 그리고 촉매량의 비스(디벤질리딘아세톤)-팔라듐과 트리-t-부틸포스핀, 나트륨-t-부톡사이드를 투입하고 톨루엔 80mL을 넣고 섭씨 105℃에서 5시간

교반시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 내린 후 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산 마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조후 목적물인 화학식 29의 나프탈렌-2-일-나프탈렌-1-일-(6-[4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐]-피렌-1-일)-아민을 79% 수율로 얻었다.

[0209] MS (EI) (calcd for C₅₈H₃₈N₂, 762.94; Found: 762)

[0210] [반응식 7]



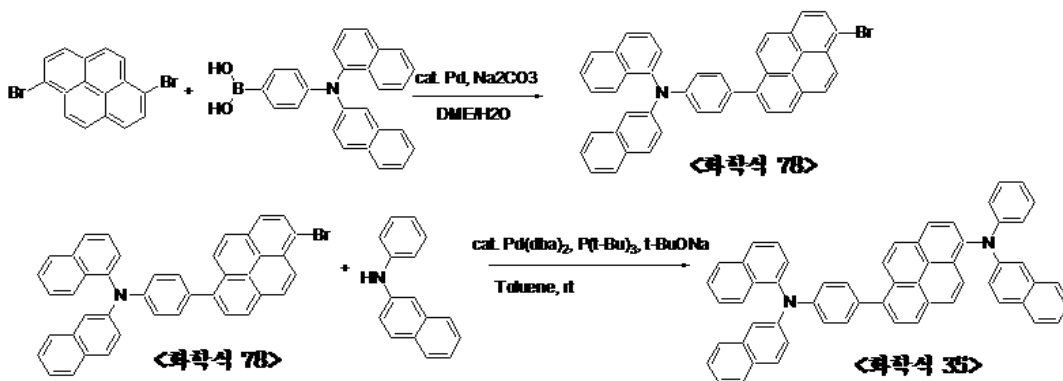
[0211]

[0212] <합성예 5> 화학식 35의 화합물 합성

[0213] 전체 합성과정은 하기 반응식 8에 나타내었으며, 반응식 8에서 보는 바와 같이 합성예 1의 스킵 커플링 반응에서 4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐보로닉 애시드 대신에 4-(나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아미노)페닐보로닉 애시드를 사용하여 화학식 78의 [4-(6-브로모-피렌-1-일)-페닐]-나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아민을 합성한 후, 아릴아민화 반응을 위하여 합성예1의 나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아민 대신에 나프탈렌-2-일-페닐 아민을 사용하여 최종 목적물인 화학식 35의 나프탈렌-2-일-(6-[4-(나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아미노)-페닐]-피렌-1-일)-페닐-아민 합성한 것 이외에는 상기 합성예 4와 동일하게 실시하였다.

[0214] MS (EI) (calcd for C₅₈H₃₈N₂, 762.94; Found: 762)

[0215] [반응식 8]



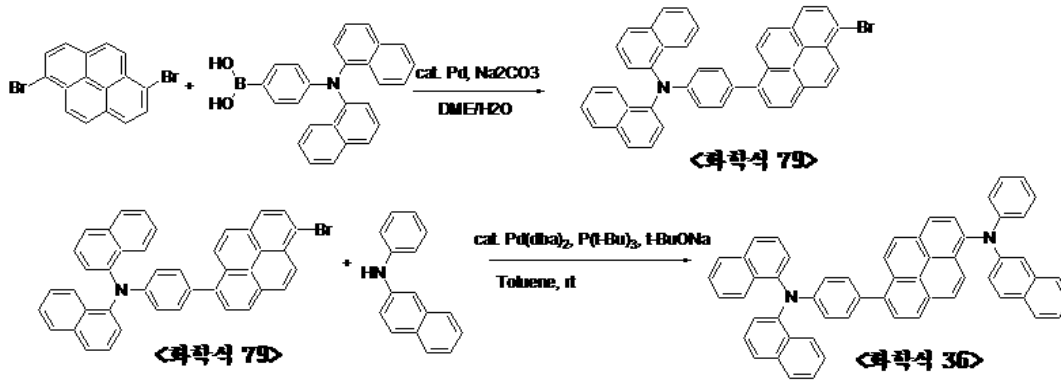
[0216]

[0217] <합성예 6> 화학식 36의 화합물 합성

[0218] 전체 합성과정은 하기 반응식 9에 나타내었으며, 반응식 9에서 보는 바와 같이 합성예 1의 스킵 커플링 반응에서 4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐보로닉 애시드 대신에 4-(디-나프탈렌-1-일-아미노)-페닐보로닉 애시드를 사용하여 화학식 79의 [4-(6-브로모-피렌-1-일)-페닐]-디-나프탈렌-1-일-아민을 합성한 후, 아릴아민화 반응을 위하여 합성예1의 나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아민 대신에 나프탈렌-2-일-페닐 아민을 사용하여 최종 목적물인 화학식 36의 {6-[4-(디-나프탈렌-1-일-아미노)-페닐]-피렌-1-일}-나프탈렌-2-일-페닐-아민을 합성한 것 이외에는 상기 합성예 4와 동일하게 실시하였다.

[0219] MS (EI) (calcd for C₅₈H₃₈N₂, 762.94; Found: 762)

[0220] [반응식 9]



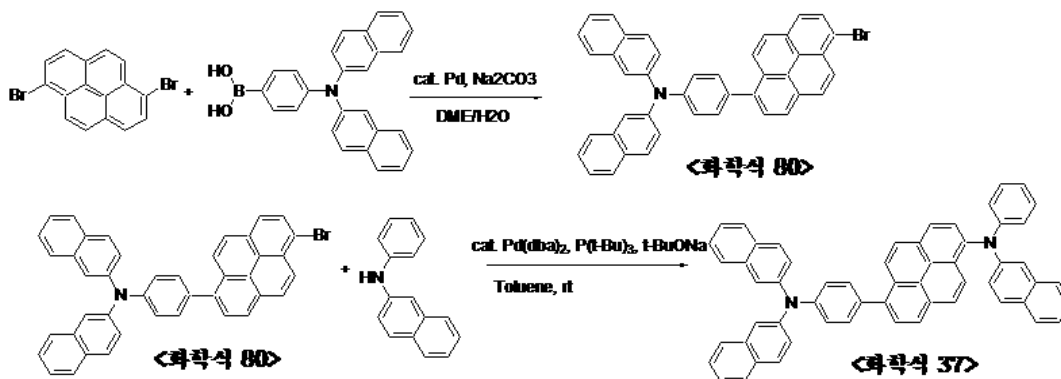
[0221]

[0222] <합성예 7> 화학식 37의 화합물 합성

[0223] 전체 합성과정은 하기 반응식 10에 나타내었으며, 반응식 10에서 보는 바와 같이 합성예 1의 스즈키 커플링 반응에서 4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐보로닉 애시드 대신에 4-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-페닐보로닉 애시드를 사용하여 화학식 80의 [4-(6-브로모-피렌-1-일)-페닐]-디-나프탈렌-2-일-아민을 합성한 후, 아릴아민화 반응을 위하여 합성예1의 나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아민 대신에 나프탈렌-2-일-페닐 아민을 사용하여 최종 목적물인 화학식 37의 {6-[4-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-페닐]-피렌-1-일}-나프탈렌-2-일-페닐-아민을 합성한 것 이외에는 상기 합성예 1과 동일하게 실시하였다.

[0224] MS (EI) (calcd for $C_{58}H_{38}N_2$, 762.94; Found: 762)

[0225] [반응식 10]



[0226]

[0227] <합성예 8> 화학식 41의 화합물 합성

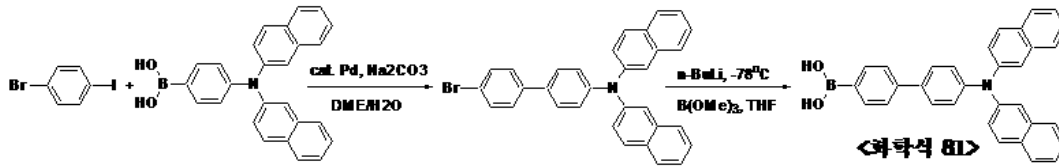
[0228] 전체 합성과정은 하기 반응식 11과 12에 나타내었다.

[0229] 공지된 방법에 의한 보로닉애시드화 반응으로 반응식 11의 경로를 통하여 화학식 81의 4'-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-비페닐-4-보로닉 애시드를 합성하였다.

[0230] 그리고 반응식 12에서 보는 바와 같이 스즈키 커플링 반응에서 합성예 7의 4-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-페닐보로닉 애시드 대신에 화학식81의 4'-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-비페닐-4-보로닉 애시드를 이용한 것 이외에는 합성예 7과 동일하게 실시하여 목적물인 화학식 41의 {6-[4'-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-비페닐-4-일]-피렌-1-일}-나프탈렌-2-일-페닐-아민을 합성 하였다.

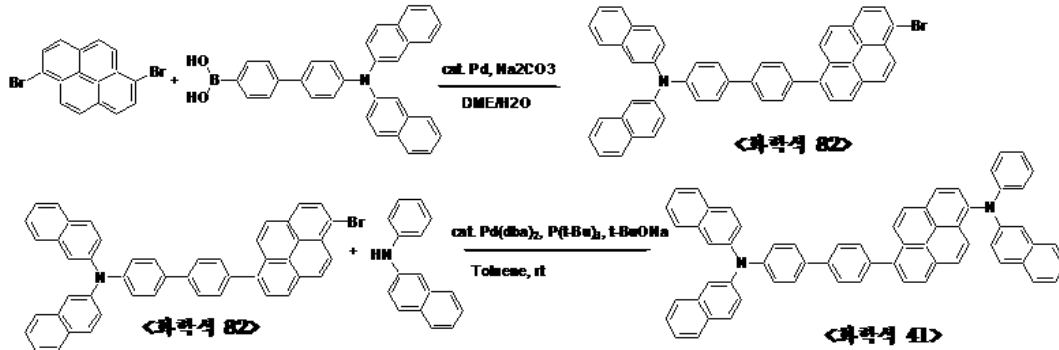
[0231] MS (EI) (calcd for $C_{64}H_{42}N_2$, 839.03; Found: 838)

[0232] [반응식 11]



[0233]

[0234] [반응식 12]



[0235]

[0236] <합성예 9> 화학식 44의 화합물 합성

[0237] 전체 합성과정은 하기 반응식 13에 나타내었다.

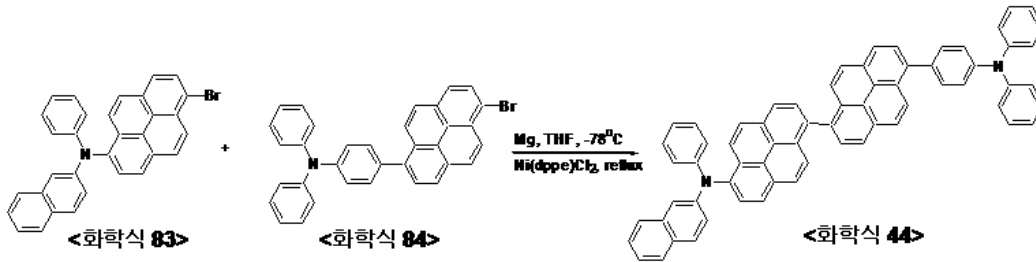
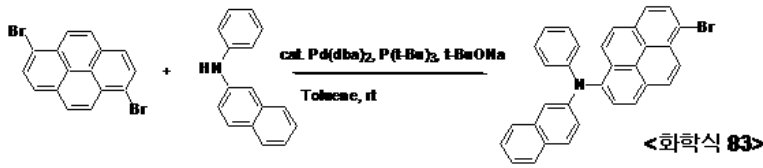
[0238] 먼저 500mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 1,6-디브로모피렌을 26.0mmol), 나프탈렌-2-일-페닐-아민을 14.8mmol, 그리고 촉매량의 비스(디벤질리디아세톤)-팔라듐과 트리-t-부틸포스핀, 나트륨-t-부톡사이드를 투입하고 톨루엔 200mL를 넣고 섭씨 105℃에서 5시간 교반시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 내린 후 석출된 과량의 1,6-디브로모피렌을 여과로 회수하고 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후 에틸아세테이트와 n-헥산을 전개용매로 이용하는 컬럼크로마토그래피법으로 정제를 수행하였다. 진공건조 후 목적물인 화학식 83의 (6-브로모-파이렌-1-일)-나프탈렌-2-일-페닐아민(MS (EI) (calcd for C₃₂H₂₀BrN, 498.41; Found: 497)을 36% 수율로 얻었다.

[0239] 그리고 500mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 1,6-디브로모파이렌 26.0mmol과 4-디페닐아미노-페닐-1-보로닉 애시드 12.8mmol 그리고 촉매량의 테트라키스(트리페닐포스핀)-팔라듐을 투입하고 1,2-디메톡시에탄 225mL, 2M-탄산나트륨 수용액 80mL을 넣고 섭씨 95℃에서 20시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 냉각시키고, 과량의 1,6-디브로모피렌을 여과로 회수하고 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후, 에틸아세테이트와 n-헥산을 전개용매로 이용하는 컬럼크로마토그래피법으로 정제를 수행하였다. 진공건조 후 목적물인 화학식 84의 [4-(6-브로모-파이렌-1-일)-페닐]-디페닐아민(MS (EI) (calcd for C₃₄H₂₂BrN, 524.45; Found: 523)을 28% 수율로 얻었다.

[0240] 화학식 83의 (6-브로모-파이렌-1-일)-나프탈렌-2-일-페닐아민 3.8mmol을 질소 분위기의 무수 테트라히드로퓨란 용매 40mL하에서 그리니아(Grignard) 반응을 수행한다. 생성된 그리니아반응의 생성물을, 화학식 74의 [4-(6-브로모-파이렌-1-일)-페닐]-디페닐아민 3.0mmol과 촉매량의 [1,3-비스(디페닐포스피노)프로판]니켈(II)가 녹아있는 무수 테트라히드로퓨란 용액에 cannular를 이용하여 서서히 dropwise하고 추가적인 4시간의 교반을 수행한다. 반응 종료 후, 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후, 에틸아세테이트와 n-헥산을 전개용매로 이용하는 컬럼크로마토그래피법으로 정제를 수행하였다. 진공건조 후 목적물인 화학식44의 [6'-(4-디페닐아미노-페닐)-[1,1']비피렌닐-6-일]-나프탈렌-2-일-페닐아민을 합성하였다.

[0241] MS (EI) (calcd for C₆₆H₄₂N₂, 863.05; Found: 862)

[0242] [반응식13]



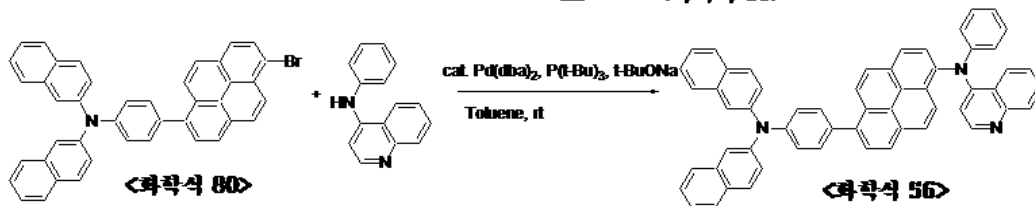
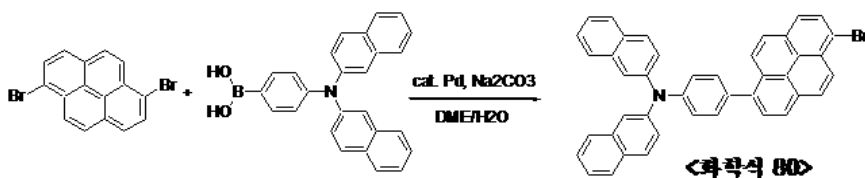
[0243]

[0244] <합성예 10> 화학식 56의 화합물 합성

[0245] 전체 합성과정은 하기 반응식 14에 나타내었으며, 반응식 14에서 보는 바와 같이 합성예 4의 스즈키 커플링 반응에서 4-(나프탈렌-2-일-페닐-아미노)-페닐보로닉 애시드 대신에 4-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-페닐보로닉 애시드를 사용하여 화학식 80의 [4-(6-브로모-피렌-1-일)-페닐]-디-나프탈렌-2-일-아민을 합성한 후, 아릴아민화 반응을 위하여 합성예1의 나프탈렌-1-일-나프탈렌-2-일-아민 대신에 페닐-퀴놀린-4-일-아민을 사용하여 최종 목적물인 화학식 56의 {6-[4-(디-나프탈렌-2-일-아미노)-페닐]-피렌-1-일}-페닐-퀴놀린-4-일-아민을 합성한 것 이외에는 상기 합성예 4와 동일하게 실시하였다.

[0246] MS (EI) (calcd for C₅₇H₃₇N₃, 763.92; Found: 763)

[0247] [반응식 14]



[0248]

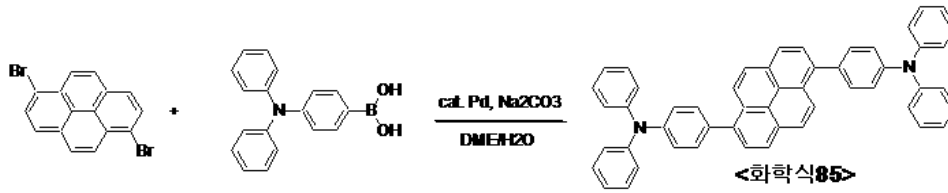
[0249] <비교합성예 1> 화학식 85의 화합물 합성

[0250] 합성과정은 하기 반응식14에 나타내었다.

[0251] 100mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 1,6-디브로모피렌을 2.00g(5.6mmol), 4-(디페닐아미노)-페닐보로닉애시드 를 3.53g(12.2mmol), 그리고 촉매량의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 투입하고 1,2-디메톡시에탄 40mL, 2M-탄산나트륨 수용액 20mL을 넣고 섭씨 95°C에서 20시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 내린 후 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조후 3.10g(81%)의 수율로 목적물인 화학식 85의 동일한 3급 아민이 치환된 화합물을 얻었다.

[0252] MS (EI) (calcd for C₅₂H₃₆N₂, 688.86; Found: 688)

[0253] [반응식15]



[0254]

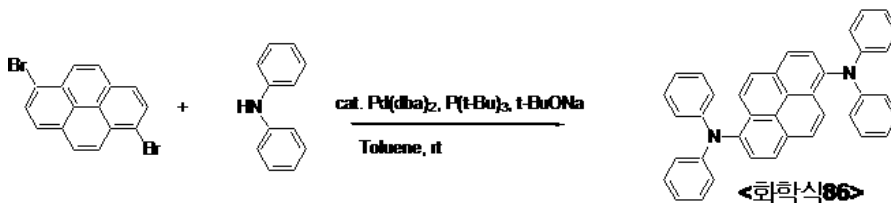
[0255] <비교합성예 2> 화학식 86의 화합물 합성

[0256] 합성과정은 하기 반응식16에 나타내었다.

[0257] 100mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 1,6-디브로모피렌을 2.00g(5.6mmol), 디페닐아민을 1.90g(11.2mmol), 그리고 촉매량의 비스(디벤질리딘아세톤)-팔라듐과 트리-*t*-부틸포스핀, 나트륨-*t*-부톡사이드를 투입하고 톨루엔 40mL을 넣고 상온에서 8시간 교반시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 내린 후 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조후 2.35g(74%)의 수율로 목적물인 동일한 2급 아민이 치환되어 있는 N,N,N',N'-테트라페닐-피렌-1,6-디아민(화학식86)을 얻었다.

[0258] MS (EI) (calcd for C₄₀H₂₈N₂, 536.66; Found: 535)

[0259] [반응식16]



[0260]

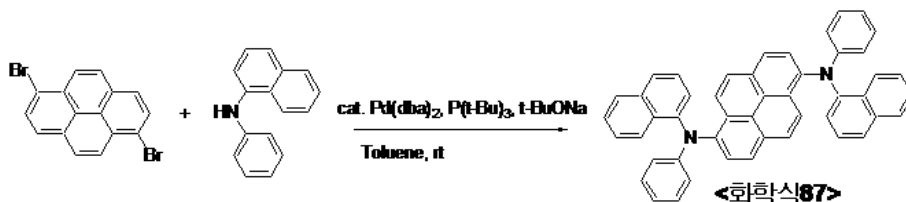
[0261] <비교합성예 3> 화학식 87의 화합물 합성

[0262] 합성과정은 하기 반응식17에 나타내었다.

[0263] 아릴아민화 반응에서 디페닐아민 대신에 나프탈렌-1-일-페닐아민을 이용한 것 이외에는 비교합성예2와 동일하게 실시하여 목적물인 동일한 2급 아민이 치환되어 있는 화학식 87의 N,N'-디-나프탈렌-1-일-N,N'-디페닐-피렌-1,6-디아민을 합성하였다.

[0264] MS (EI) (calcd for C₄₈H₃₂N₂, 636.78; Found: 636)

[0265] [반응식 17]



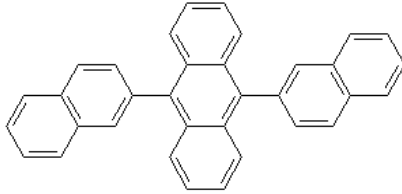
[0266]

[0267] 실시예 1: 유기전기발광소자 1의 제작 및 평가

[0268] 22mm×2mm단위소자로 제작할 수 있도록 절연막이 도포된 ITO 투명 전극 부착 유리 기판을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 층의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 정공수송재료인 2-TNATA(4,4',4"-Tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine)를 저항 가열 증착에 의해 600Å의 두께로 성막하였다. 그 위에 정공수송재료인 NPD(N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)를 동일한 증착 방법에 의해 200Å의 두께로 성막하였다. 그

리고 그 위에 발광층으로 하기 화학식 78의 재료를 형광호스트로 하고, 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물을 형광도펀트(3중량%)로 하여 40nm 두께로 공증착한 후, 전자수송재료로 Alq3(tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium-(III))를 300Å의 두께로 성막하였다. 그 위에 Li막을, 성막 속도 1.5Å/sec:1Å/min로 막 두께 10nm로 형성하고, 이 Li막상에 Al을 증착시켜 막 두께 100nm의 금속 음극을 형성하여 유기전기 발광소자를 제작하였다. 증착에 사용한 장비는 브리티에스사의 EL증착기를 사용하였다.

[0269] [화학식 88]



[0270]

[0271] **실시예 2: 유기전기발광소자 2의 제작 및 평가**

[0272] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 2에서 제조한 화학식 23의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0273] **실시예 3: 유기전기발광소자 3의 제작 및 평가**

[0274] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 3에서 제조한 화학식 24의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0275] **실시예 4: 유기전기발광소자 4의 제작 및 평가**

[0276] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 4에서 제조한 화학식 29의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0277] **실시예 5: 유기전기발광소자 5의 제작 및 평가**

[0278] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 5에서 제조한 화학식 35의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0279] **실시예 6: 유기전기발광소자 6의 제작 및 평가**

[0280] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 6에서 제조한 화학식 36의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0281] **실시예 7: 유기전기발광소자 7의 제작 및 평가**

[0282] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 7에서 제조한 화학식 37의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0283] **실시예 8: 유기전기발광소자 8의 제작 및 평가**

[0284] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 8에서 제조한 화학식 41의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0285] **실시예9: 유기전기발광소자 9의 제작 및 평가**

[0286] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 9에서 제조한 화학식 44의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0287] **실시예10: 유기전기발광소자 10의 제작 및 평가**

[0288] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 합성예 10에서 제조한 화학식 56의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0289] **비교예 1: 유기전기발광소자 11의 제작 및 평가**

[0290] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 비교합성예 1에서 제조한 화학식 85의 화합물을 이용한 것 이외

에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0291] **비교예 2: 유기전기발광소자 12의 제작 및 평가**

[0292] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 비교합성예 2에서 제조한 화학식 86의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0293] **비교예 3: 유기전기발광소자 13의 제작 및 평가**

[0294] 합성예 1에서 제조한 화학식 22의 화합물 대신 비교합성예 3에서 제조한 화학식 87의 화합물을 이용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0295] <실험예>

[0296] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 유기전기 발광소자를 이용하여 아래와 같은 방법으로 특성평가를 실시하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0297] 1) 전류밀도

[0298] 제조된 유기전기발광소자에 대하여 전압변화에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다. 측정은 전류밀도를 2.5mA/cm²에서부터 100mA/cm²까지 2.5mA씩 증가시키면서 전류-전압계(Kethely 237)을 이용하여 단위소자에 흐르는 전류값을 측정하였다.

[0299] 2) 색좌표

[0300] 제조된 유기전기발광소자에 대하여 전류밀도를 2.5mA/cm²에서부터 100mA/cm²까지 2.5mA씩 증가시키면서 휘도계(PR650)를 이용하여 측정하였다.

[0301] 3) 휘도

[0302] 전류-전압계(Kethley SMU 236)에서 전원을 공급하고, 휘도계(PR650)을 이용하여 측정하였다.

[0303] 4) 효율

[0304] 위에서 측정한 휘도와 전류밀도를 이용하여 발광효율을 계산하였다.

표 1

	전류밀도 (mA/cm ²)	색좌표 CIE1931 (x, y)	효율 (cd/A)	수명 (@1000nit)
실시예 1	20	(0.144, 0.123)	3.82	500
실시예 2	20	(0.142, 0.109)	3.47	250
실시예 3	20	(0.149, 0.118)	3.62	350
실시예 4	20	(0.144, 0.143)	6.28	500
실시예 5	20	(0.142, 0.135)	6.57	800
실시예 6	20	(0.153, 0.166)	6.43	420
실시예 7	20	(0.153, 0.158)	6.70	600
실시예 8	20	(0.148, 0.148)	6.40	480
실시예 9	20	(0.153, 0.168)	8.30	500
실시예 10	20	(0.153, 0.134)	5.80	450
비교예 1	20	(0.173, 0.164)	4.29	60
비교예 2	20	(0.150, 0.168)	5.41	400
비교예 3	20	(0.150, 0.154)	2.32	10

[0306] 상기 표 1의 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 화학식1로 표현되는 분자 내에 대칭축 및 대칭면을 갖지 않도록 중심구조의 아릴화합물에 서로 다른 2급 아민과 3급 아민을 치환기로 도입한 비대칭 구조의 아릴아민유도체는 유기전기발광소자의 유기박막층 형성에 이용 가능하며, 발광층으로 사용하여 유기전기 발광소자를 제작 시, 청색 파장 영역에서 발광하고 대칭 구조의 재료에 비해서 색순도가 우수하고 발광 효율 및 수명 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 특히 본 발명에 따른 비대칭 구조의 아릴아민유도체를 사용한 실시예 1 내지 10의 경우 피렌화합물에 동일 3급아민 또는 동일 2급아민을 도입한 피렌유도체를 사용한 비교예

1내지 3에 비하여 매우 월등하게 향상된 색순도 또는 효율과 수명 특성을 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

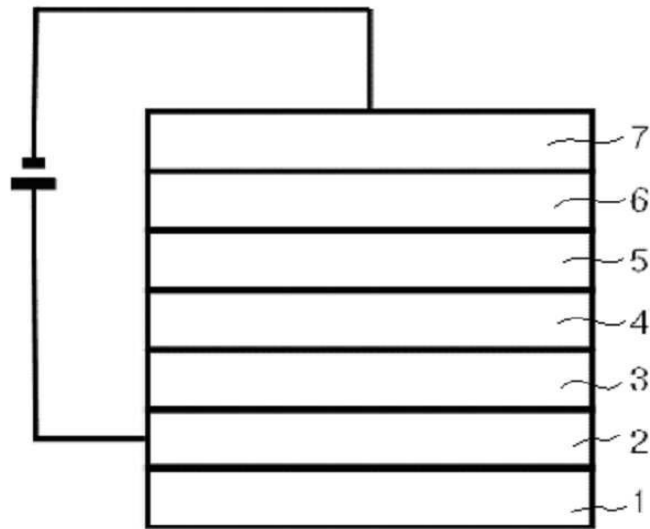
[0307] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기발광소자의 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.

[0308] * 도면의 주요부호에 대한 설명*

- [0309] 1: 기판 2: 양극
- [0310] 3: 정공주입층 4: 정공수송층
- [0311] 5: 발광층 6: 전자수송층
- [0312] 7: 음극

도면

도면1



专利名称(译)	用于具有不对称结构的有机电致发光器件的芳基胺衍生物，其制备方法以及包含该衍生物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020100070992A	公开(公告)日	2010-06-28
申请号	KR1020090124172	申请日	2009-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司		
[标]发明人	KIM SANG DONG 김상동 KIM SE HUN 김세훈 LEE JI HYE 이지혜 OH YONG HO 오용호		
发明人	김상동 김세훈 이지혜 오용호		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 C07C211/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C211/54 C07F13/00 C07D307/78 C07D471/04 H01L51/0059 C07C211/58 C07C211/61 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	Seogyongmin		
优先权	1020090071884 2009-08-05 KR 1020080129685 2008-12-18 KR		
其他公开文献	KR101695489B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是一种有机电致发光如hayeo Seo依次导入到不同的仲胺和在Ar中叔胺一个是不具有对称轴和对称的具有非对称结构的分子的结构内由通式表示的平面中的中心结构的芳基化合物 (1) 一种用于包括其的有机电致发光器件的有机薄膜材料，以及使用该有机电致发光器件的有机电致发光器件。 [公式1] (公式如果1 Ar是在具有10~20个碳原子的二价芳基，Ar 1是具有6至碳原子数30的芳基中，Ar胺的第二级和叔胺对称的取代位置中，Ar 2至AR5是一个二价基团具有其中的至少一个其它结构，当2类和胺的取代位置和Ar的叔胺不对称的，也就是等于AR2至AR5，或具有不同的结构为取代的，其中每个独立地表示具有6至碳原子的芳基，30) 非对称结构不同的取代基在由下式表示的中心结构的上述Ar芳基化合物引入的芳基衍生物 (1) 在形成有机电致发光元件的有机薄膜用于可能，作为发光层材料，尤其是使用的掺杂剂材料不仅在制造有机电致发光装置，蓝色波长区域优异的寿命的时间显示出优异的发光效率特性Lt ;;

